

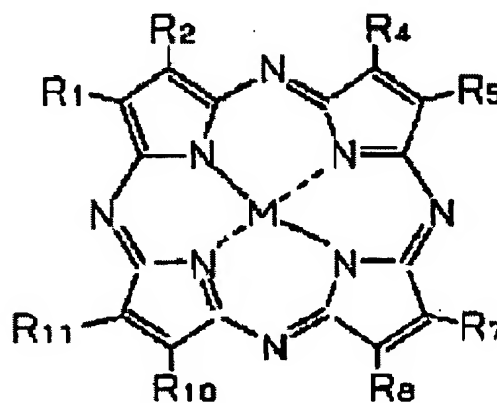
**ORGANIC LUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE OF THE SAME**

**Patent number:** JP2001043973  
**Publication date:** 2001-02-16  
**Inventor:** MATSUO MIKIKO; SATO TETSUYA; SUGIURA  
HISANORI; HISADA HITOSHI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: **C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22;**  
**C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22;**  
(IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; H05B33/22  
- european:  
**Application number:** JP19990214712 19990729  
**Priority number(s):** JP19990214712 19990729

Report a data error here

**Abstract of JP2001043973**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize a long life while keeping the emission of high brightness and high reproducibility by including an organic metallic complex compound having a predetermined structure in an organic charge injection layer from at least an organic luminescent layer and the organic electron injection layer formed between an anode and a cathode. **SOLUTION:** This organic luminescent element has at least an organic luminescent layer, and an organic electron injection layer including an organic metallic complex compound preferably represented by the formula and having an alkaline metal or alkaline earth metal on a center, between an anode and a cathode. In the formula, R1-R11 are each hydrogen atom 1-6C alkyl group, halogen, 6-18C aryl group or the like; and M is an alkaline metal or alkaline earth metal. As the organic electron injection layer is composed of the organic compound, a bonding face with the organic luminescent layer important for the injection of the electron is formed by the organic/organic bond, which improves the compatibility and further improves the electron injecting characteristic and the stability. As a result, the light emitting efficiency, and particularly the life characteristic can be improved.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	660	C09K 11/06	660
H05B 33/22		H05B 33/22	B

審査請求 有 請求項の数53 O L (全14頁)

(21) 出願番号	特願平11-214712	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年7月29日 (1999.7.29)	(72) 発明者	松尾 三紀子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 徹哉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

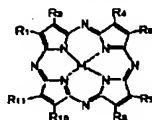
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 有機発光素子及びその製造方法

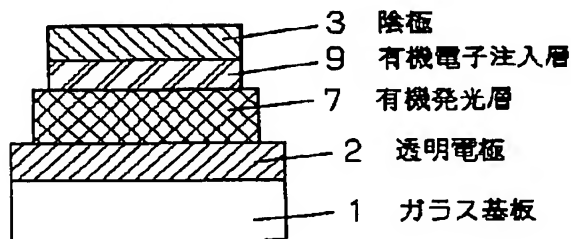
## (57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アルカリ（土類）金属からなる電子注入電極は反応性が高いため劣化しやすく、アルカリ（土類）金属の無機化合物からなる電子注入層は、発光輝度や寿命が改善されない。

【解決手段】 陰極3と有機層の間に一般式1



からなる有機電子注入層9を積層する。（R1～R12はそれぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン、炭素数6～18のアリール基、窒素原子を1～3個含む複素芳香環、ビニル基、アミノ基、シアノ基またはチオール基を示し、R1～R12は互いに同一であっても異なってもよく、R1とR2、R4とR5、R7とR8、R10とR11は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環また6員環を形成してもよく、縮合多環芳香族を形成してもよい。Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属）。

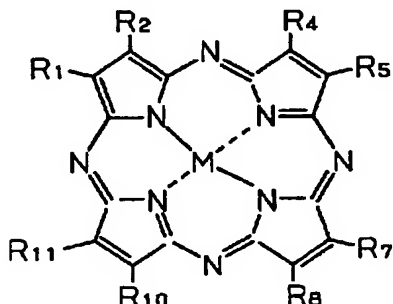


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が下記一般式（化 1）を含むことを特徴とする有機発光素子。

## 【化 1】



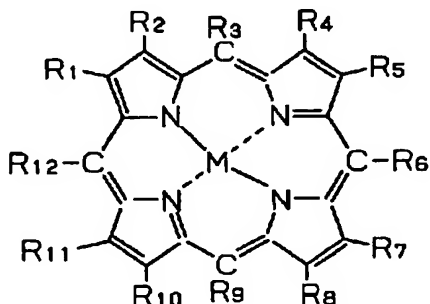
（R 1～R 12 はそれぞれ水素、炭素数 1～6 のアルキル基、ハロゲン、炭素数 6～18 のアリール基、窒素原子を 1～3 個含む複素芳香環、ビニル基、アミノ基、シアノ基またはチオール基を示し、R 1～R 12 は互いに同一であっても異なってもよく、R 1 と R 2、R 4 と R 5、R 7 と R 8、R 10 と R 11 は互いに結合して飽和あるいは不飽和の 5 員環または 6 員環を形成してもよく、縮合多環芳香族を形成してもよい。M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属）。

【請求項 3】前記有機電子注入層がジリチウムフタロシアニンを含むことを特徴とする請求項 2 記載の有機発光素子。

【請求項 4】前記有機電子注入層がジソディウムフタロシアニンを含むことを特徴とする請求項 2 記載の有機発光素子。

【請求項 5】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が下記一般式（化 2）を含むことを特徴とする有機発光素子。

## 【化 2】



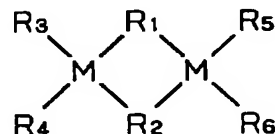
（R 1～R 12 はそれぞれ水素、炭素数 1～6 のアルキ

ル基、ハロゲン、炭素数 6～18 のアリール基、窒素原子を 1～3 個含む複素芳香環、ビニル基、アミノ基、シアノ基またはチオール基を示し、R 1～R 12 は互いに同一であっても異なってもよく、R 1 と R 2、R 4 と R 5、R 7 と R 8、R 10 と R 11 は互いに結合して飽和あるいは不飽和の 5 員環または 6 員環を形成してもよく、縮合多環芳香族を形成してもよい。M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属）。

【請求項 6】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が電子不足化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】前記電子不足化合物が下記一般式（化 3）であることを特徴とする請求項 6 記載の有機発光素子。

## 【化 3】



（R 1 及び R 2 は少なくとも 2 つの窒素原子を含む含窒素芳香環もしくは含窒素芳香環誘導体を有する架橋配位子あるいはハロゲン、炭素数 1～3 のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素を配位原子とする。R 3、R 4、R 5 および R 6 はそれぞれ水素、アルキル、アリール、アリール誘導体及び少なくとも 1 つの窒素原子を含む含窒素芳香環もしくは含窒素芳香環誘導体から選ばれる 1 つであり、M は中心金属）。

【請求項 8】前記電子不足化合物が、ピラザボール構造を有することを特徴とする請求項 6 記載の有機発光素子。

【請求項 9】前記電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールであることを特徴とする請求項 6 記載の有機発光素子。

【請求項 10】前記有機電子注入層の膜厚が 0.2～2 nm であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 11】陽極及び陰極間の層が有機発光層からなることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 12】陽極及び陰極間の層がホール輸送層と有機発光層の積層構成であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 13】陽極及び陰極間の層が有機発光層と電子輸送層の積層構成であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 14】陽極及び陰極間の層がホール輸送層と有機発光層と電子輸送層の積層構成であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 15】陽極および陰極間に、少なくとも有機発

光層を有する有機発光素子において、有機層にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 16】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に一般式(化 1) からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 17】前記電子注入化合物がジリチウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項 16 記載の有機発光素子。

【請求項 18】前記電子注入化合物がジソディウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項 16 記載の有機発光素子。

【請求項 19】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に一般式(化 2) からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 20】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 21】前記電子不足化合物が一般式(化 3) であることを特徴とする請求項 20 記載の有機発光素子。

【請求項 22】前記電子不足化合物が、ピラザボール構造を有することを特徴とする請求項 20 記載の有機発光素子。

【請求項 23】前記電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールであることを特徴とする請求項 20 記載の有機発光素子。

【請求項 24】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 25】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に一般式(化 1) からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 26】前記電子注入化合物がジリチウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項 25 記載の有機発光素子。

【請求項 27】前記電子注入化合物がジソディウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項 25 記載の有機発光素子。

【請求項 28】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に一般式(化 2) からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 29】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 30】前記電子不足化合物が一般式(化 3) であることを特徴とする請求項 29 記載の有機発光素子。

【請求項 31】前記電子不足化合物が、ピラザボール構造を有することを特徴とする請求項 29 記載の有機発光素子。

【請求項 32】前記電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールであることを特徴とする請求項 29 記載の有機発光素子。

【請求項 33】有機層中または有機層の陰極側に、前記電子注入化合物を均一に含むことを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 34】有機層中または有機層の陰極側に、前記電子注入化合物を、陰極に近接するほど高濃度になるように濃度勾配をつけて含むことを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 35】有機層が有機発光層からなることを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 36】有機層がホール輸送層と有機発光層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が有機発光層であることを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 37】有機層が有機発光層と電子輸送層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が電子輸送層であることを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 38】有機層がホール輸送層と有機発光層と電子輸送層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が電子輸送層であることを特徴とする請求項 15~32 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 39】前記陰極が仕事関数 4.0 eV 以上の金属からなることを特徴とする請求項 1~38 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 40】前記陰極が Al、Ag、In、Bi のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1~38 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 41】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層をアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物から形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 42】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を一般式(化 1) から形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 3】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を一般式(化 2)から形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 4】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を電子不足化合物から形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 5】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含有させることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 6】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に一般式(化 1)からなる電子注入化合物を含有させることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 7】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に一般式(化 2)からなる電子注入化合物を含有させることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 8】陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含有させることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 9】前記電子注入層を、ジリチウムフタロシアニンから形成することを特徴とする請求項 4 2 または 4 6 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 5 0】前記電子注入層を、ジソディウムフタロシアニンから形成することを特徴とする請求項 4 2 または 4 6 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 5 1】前記電子不足化合物が、一般式(化 3)であることを特徴とする請求項 4 4 または 4 8 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 5 2】前記電子不足化合物が、ピラザポール構造を有することを特徴とする請求項 4 4 または 4 8 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 5 3】前記電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザポールであることを特徴とする請求項 4 4 または 4 8 記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ディスプレイや液晶ディスプレイ用バックライト等として用いられる表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス(EL)パネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。近年、有機化合物を構成材料とする有機発光素子について報告がなされた(例えば、Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.)。この報告には有機発光層及びホール輸送層を積層した構造の有機発光素子が記載されており、今日に至るまで、この基本構成に基づいて研究開発が進められている。図 1 に有機発光素子の基本構成を示す。

【0003】図 1 中、1 はガラス基板、2 は透明電極、3 は陰極、5 は電子輸送性発光層、6 はホール輸送層をそれぞれ表している。有機発光素子の別の構成としては、5 の電子輸送性発光層を電子輸送層と、有機発光層とに機能分離する場合もある。

【0004】陰極 3 は、低仕事関数であるアルカリ金属やアルカリ土類金属と、アルミニウム、銀などの安定な金属との合金を形成することにより、安定でかつ電子注入が容易な陰極が用いられている。例えば、特開平 5-121172 号公報において、合金に含まれる Li 濃度を 0.01 wt % 以上 0.1 wt % 以下という微量に制御することにより発光効率が大きくかつ環境安定性の高い EL 素子を実現している。他の方法としては、金属電極を積層構成にする場合もあり、電子注入電極として有機層側に低仕事関数の金属薄膜を成膜し、この上に保護電極として安定な金属からなる電極膜を成膜することで、水分等に対して反応性の高いアルカリ金属やアルカリ土類金属を保護しながら電子注入性を維持する方法もある。これによって、Li 等を低濃度で制御する必要もなく、簡便なプロセスで作製可能となる。

【0005】さらに近年においては、図 2 のように図 1 の構成に電子注入層 4 を積層する場合もある。

【0006】例えば、特開平 9-17574 号公報において、電子注入層材料にアルカリ金属化合物を使用し、膜厚を最適化することにより、特性の再現性が高く、低印加電圧で高輝度発光が可能な有機 EL 素子を得られると記載されている。また、これら絶縁物質からなる電子注入層の膜厚に関しては、ダークスポットとの関連等について詳細に報告されている [T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 44, No. 8, p1245, 1997]。

【0007】このように、有機発光素子の開発において、電子注入層は発光効率や寿命を決定する重要な要素として取り組まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電子注入特性に優れたアルカリ金属やアルカリ土類金属は、反応性に富むため酸化物や窒化物を形成しやすいため作業性が悪く、蒸着過程における真空中であっても、蒸着が

ート内に設置している間あるいは蒸着中の基板に付着するまでの間あるいは基板に付着した後安定な金属電極で被覆されるまでの間において酸化や窒化の作用を受けやすい。

【0009】さらに、アルカリ金属やアルカリ土類金属の無機化合物からなる電子注入層は、作業性、再現性の点において優れている一方で、発光輝度や寿命の点においては突出して改善されていない。特に有機発光素子の劣化要因の一つがアルカリ金属やアルカリ土類金属のような反応性の高い金属の変質にあるため、これらを安定な無機化合物に置き換えて適用したものの、デバイスの寿命特性は改善されていないという課題があった。

【0010】

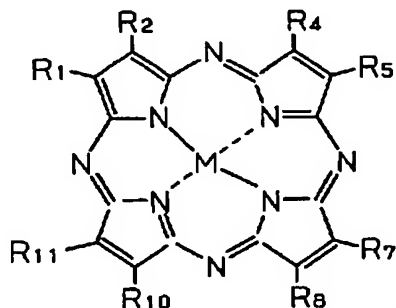
【課題を解決するための手段】そこで我々は、低仕事関数の金属を含む有機金属錯化合物を電子注入材料として用いることにより、あるいは電子不足化合物を電子注入材料として用いることにより、有機発光素子の高輝度発光、高再現性を維持しながら、長寿命化を実現するに至った。同時に、特性の優れた有機発光素子を定常的に得られる製造方法も見出した。

【0011】具体的には、本願の請求項1の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0012】本願の請求項2の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が下記一般式(化4)を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0013】

【化4】



【0014】(R1~R12はそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン、炭素数6~18のアリール基、窒素原子を1~3個含む複素芳香環、ビニル基、アミノ基、シアノ基またはチオール基を示し、R1とR2、R4とR5、R7とR8、R10とR11は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよく、縮合多環芳香族を形成してもよい。

Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属)。

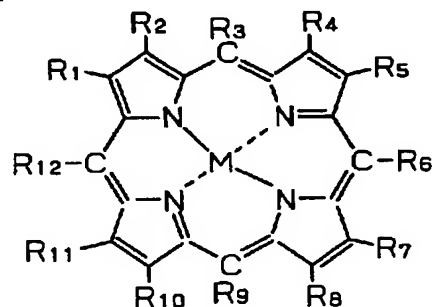
【0015】本願の請求項3は、請求項2記載の有機電子注入層がジリチウムフタロシアニンを含むとしたものである。

【0016】本願の請求項4は、請求項2記載の有機電子注入層がジソディウムフタロシアニンを含むとしたものである。

【0017】本願の請求項5の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が下記一般式(化5)を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0018】

【化5】



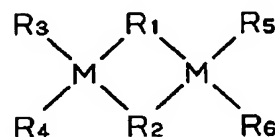
【0019】(R1~R12はそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン、炭素数6~18のアリール基、窒素原子を1~3個含む複素芳香環、ビニル基、アミノ基、シアノ基またはチオール基を示し、R1とR2、R4とR5、R7とR8、R10とR11は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよく、縮合多環芳香族を形成してもよい。Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属)。

【0020】本願の請求項6の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子において、前記有機電子注入層が電子不足化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0021】本願の請求項7は、請求項6記載の電子不足化合物が下記一般式(化6)であるとしたものである。

【0022】

【化6】



【0023】(R1及びR2は少なくとも2つの窒素原子を含む含窒素芳香環もしくは含窒素芳香環誘導体を有する架橋配位子あるいはハロゲン、炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素

を配位原子とする。R 3, R 4, R 5 および R 6 はそれぞれ水素、アルキル、アリアル、アリアル誘導体及び少なくとも 1 つの窒素原子を含む含窒素芳香環もしくは含窒素芳香環誘導体から選ばれる 1 つであり、M は中心金属)。

【0024】本願の請求項 8 は、請求項 6 記載の電子不足化合物が、ピラザボール構造を有するとしたものである。

【0025】本願の請求項 9 は、請求項 6 記載の電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールであるとしたものである。

【0026】本願の請求項 10 は、請求項 1~9 記載の有機電子注入層の膜厚が 0.2~2 nm であるとしたものである。

【0027】本願の請求項 11 は、請求項 1~10 記載の陰極及び陽極間の層が有機発光層からなるとしたものである。

【0028】本願の請求項 12 は、請求項 1~10 記載の陰極及び陽極間の層がホール輸送層と有機発光層の積層構成であるとしたものである。

【0029】本願の請求項 13 は、請求項 1~10 記載の陰極及び陽極間の層が有機発光層と電子輸送層の積層構成であるとしたものである。

【0030】本願の請求項 14 は、請求項 1~10 記載の陰極及び陽極間の層がホール輸送層と有機発光層と電子輸送層の積層構成であるとしたものである。

【0031】本願の請求項 15 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0032】本願の請求項 16 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に一般式(化4)からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0033】本願の請求項 17 は、請求項 16 記載の電子注入化合物がジリチウムフタロシアニンであるとしたものである。

【0034】本願の請求項 18 は、請求項 16 記載の電子注入化合物がジソディウムフタロシアニンであるとしたものである。

【0035】本願の請求項 19 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に一般式(化5)からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0036】本願の請求項 20 の発明によれば、陽極お

よび陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【0037】本願の請求項 21 は、請求項 20 記載の電子不足化合物が一般式(化6)であるとしたものである。

【0038】本願の請求項 22 は、前記電子不足化合物が、ピラザボール構造を有するとしたものである。

【0039】本願の請求項 23 は、請求項 20 記載の電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールであるとしたものである。

【0040】本願の請求項 24 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0041】本願の請求項 25 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に一般式(化4)からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0042】本願の請求項 26 は、請求項 25 記載の電子注入化合物がジリチウムフタロシアニンであるとしたものである。

【0043】本願の請求項 27 は、請求項 25 記載の電子注入化合物がジソディウムフタロシアニンであるとしたものである。

【0044】本願の請求項 28 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に一般式(化5)からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0045】本願の請求項 29 の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子において、有機層の陰極側に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含むことを特徴とする有機発光素子が提供される。

【0046】本願の請求項 30 は、請求項 29 記載の電子不足化合物が一般式(化6)であるとしたものである。

【0047】本願の請求項 31 は、請求項 29 記載の電子不足化合物が、ピラザボール構造を有するとしたものである。

【0048】本願の請求項 32 は、請求項 29 記載の電子不足化合物が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールであるとしたものである。

【0049】本願の請求項 33 は、請求項 15~32 記



載の電子注入化合物を、有機層中または有機層の陰極側に、均一に含むとしたものである。

【0050】本願の請求項34は、請求項15～32記載の電子注入化合物を、有機層中または有機層の陰極側に、陰極に近接するほど高濃度になるように濃度勾配をつけて含むとしたものである。

【0051】本願の請求項35は、請求項15～32記載の有機層が有機発光層からなるとしたものである。

【0052】本願の請求項36は、請求項15～32記載の有機層がホール輸送層と有機発光層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が有機発光層であるとしたものである。

【0053】本願の請求項37は、請求項15～32記載の有機層が有機発光層と電子輸送層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が電子輸送層であるとしたものである。

【0054】本願の請求項38は、請求項15～32記載の有機層がホール輸送層と有機発光層と電子輸送層の積層構成であり、電子注入化合物を含む層が電子輸送層であるとしたものである。

【0055】本願の請求項39は、請求項1～38記載の陰極が仕事関数4.0 eV以上の金属からなるとしたものである。

【0056】本願の請求項40は、請求項1～38記載の陰極がAl、Ag、In、Biのうちのいずれかであるとしたものである。

【0057】本願の請求項41の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層をアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物から形成する有機発光素子の製造方法が提供される。

【0058】本願の請求項42の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を一般式(化4)から形成する有機発光素子の製造方法が提供される。

【0059】本願の請求項43の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を一般式(化5)から形成する有機発光素子の製造方法が提供される。

【0060】本願の請求項44の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層と有機電子注入層を有する有機発光素子の製造方法において、前記有機電子注入層を電子不足化合物から形成する有機発光素子の製造方法が提供される。

【0061】本願の請求項45の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極

側にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物からなる電子注入化合物を含有させる有機発光素子の製造方法が提供される。

【0062】本願の請求項46の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に一般式(化4)からなる電子注入化合物を含有させる有機発光素子の製造方法が提供される。

【0063】本願の請求項47の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に一般式(化5)からなる電子注入化合物を含有させる有機発光素子の製造方法が提供される。

【0064】本願の請求項48の発明によれば、陽極および陰極間に、少なくとも有機発光層を有する有機発光素子の製造方法において、有機層あるいは有機層の陰極側に電子不足化合物からなる電子注入化合物を含有させる有機発光素子の製造方法が提供される。

【0065】

20 【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。

【0066】本発明の有機発光素子は基本構成として、透明基板上に陽極と陰極と少なくとも陽極と陰極の間に設けられた有機発光層により構成されるが、前述したようにホール輸送層、電子輸送層等と積層構成を用いることができる。

【0067】透明基板は、上述した薄膜を積層した有機発光素子を担持できるものであれば良く、また、有機層内で生じた発光を取り出せるように透明ないし半透明の材料であれば良く、コーニング1737等のガラス、あるいはポリエステルその他の樹脂フィルム等を用いる。

【0068】一般に有機発光素子は、少なくとも一方の電極を透明ないし半透明にすることにより、面発光を取り出すことが可能となる。通常、正孔注入電極としての陽極にはITO(インジウム錫酸化物)膜を用いることが多い。他に、酸化錫、Ni、Au、Pt、Pd等が挙げられる。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタ、エレクトロニウム蒸着、イオンプレーティング等の成膜方法が採用されている。また、膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、有機発光素子では比較的駆動電流密度が高いため、シート抵抗値を小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。

【0069】ホール輸送層を構成する材料としては、トリフェニルアミンを基本骨格として持つ誘導体が好ましい。例えば、特開平7-126615号公報記載のテトラフェニルベンジジン化合物、トリフェニルアミン3量体、ベンジジン2量体が挙げられる。また、特開平8-48656号公報記載の種々のトリフェニルジアミン誘導体、あるいは特開平7-65958号公報記載のMT



13

PD (通称TPD) でもよい。特に、特願平9-341238号記載のトリフェニルアミン4量体が好ましい。

【0070】電子輸送層を構成する材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下Alq)が好ましい。他の例としてトリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、10~1000nmとすることが好ましい。

【0071】有機発光層を構成する材料としては、上記Alqやその誘導体の他、これらにクマリン6やDCM、フェノキサゾン9といった色素をドーブしてもよい。また、トリフェニルアミンにルブレンをドーブしたり、ホール輸送層と電子輸送層の界面にバソクプロイン等のホールブロック層を積層してホール輸送材料を発光させてもよい。

【0072】上述のホール輸送層、電子輸送層、有機発光層の各有機層については、アモルファス状態の均質な膜を形成することが望ましく、真空蒸着法による成膜が好ましい。さらに、真空中で連続して各層を形成することにより、各層間の界面に不純物が付着するのを防ぐことによって、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化といった特性の改善を図ることができる。また、これら各層を真空蒸着法により形成するにあたり、一層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、あらかじめ混合したものを蒸着しても良い。さらにこの他の成膜方法として、溶液塗布法、ラングミュア・プロジェクト(LB)法などを用いることもできる。溶液塗布法ではポリマー等のマトリクス物質中に各化合物を分散させる構成としても良い。

【0073】本願請求項1~14に記載の発明において、その要部は有機電子注入層にある。有機電子注入層に含まれる有機金属錯化合物とは、低仕事関数の金属であるアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持ち、有機分子が配位した錯体を表す。

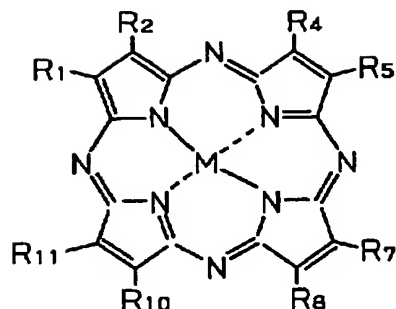
【0074】一般に、ポルフィリン系化合物はホール注入材料として有益であり、例えば特開昭63-264692号公報において、ホール注入帯を形成する材料としてフタロシアニン誘導体、ポルフィン誘導体が数多く列挙されている。

【0075】一方、我々が検討した結果、本発明の(化7)

【0076】

【化7】

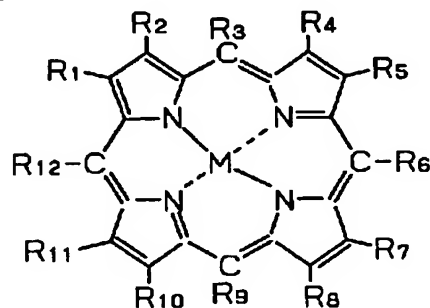
14



10 【0077】あるいは(化8)

【0078】

【化8】



20

30

【0079】に表される化合物は、電子注入帯としての効果を発現することが見出された。(化7)あるいは(化8)の中心金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、特に、低仕事関数の金属であるリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウムのいずれかが好ましい。この時、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等1価のイオンの場合は2個のイオンが必要で、マグネシウム、カルシウム等2価のイオンの場合は1個のイオンが必要である。具体的には

- C-1 ジリチウムフタロシアニン
- C-2 ジソディウムフタロシアニン
- C-3 ジポタシウムフタロシアニン
- C-4 マグネシウムフタロシアニン
- C-5 ジリチウムポルフィリン
- C-6 ジソディウムポルフィリン
- C-7 ジポタシウムポルフィリン
- C-8 ジセシウムポルフィリン
- C-9 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン マグネシウム
- C-10 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン カルシウム

等が挙げられる。電子注入層を構成する材料に要求される特性としては、前述の通り、電子の注入特性だけでなく、化学的あるいは物理的な安定性が求められる。フタロシアニン化合物あるいはポルフィリン化合物の中心金属は、分子中のピロール環と結合しているため化学的には安定であり、本発明の(化7)あるいは(化8)のように低仕事関数金属を有する化合物であっても安定であ

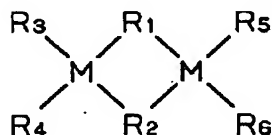
50

る。例えばジリチウムフタロシアニンをスライドガラスに蒸着し大気中に放置しても、結晶化や変色など膜質の変化は全く起こらず、単独膜としての安定性が示された。一方で、上述の中心金属は電子の授受に十分な特性を保持しており、電子注入層を構成する材料として最適である事が明らかになった。

【0080】次に電子不足化合物について説明する。現在、中性分子間の結合の説明にはルイスラングミュアの原子価理論が用いられている。しかしながら十分な価電子を持たない原子は8隅説を満たすことができない。このように、原子価軌道数に比べ価電子数が少なく、8隅説に従わない化合物を電子不足化合物と呼ぶ。電子不足化合物を形成しやすい原子としてLi, Be, Mg, B, Zn, Alが挙げられる。例えば、無機化合物ではLiH, BeH<sub>2</sub>が該当する。またアルキル化Al等は(化9)

【0081】

(化9)



【0082】のように3中心2電子結合を形成することにより安定化している。電子不足化合物は閉殻を完成していないため強い電子受容性を持っており、電子注入材料として適していることを見出した。特に上述の通り、有機化合物からなる電子注入層を用いることにより、有機層との接合性の向上により、電子注入特性及び安定性が向上する。具体的にはピラザボール構造を有する化合物が好ましく、さらには

P-1 4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボール

P-2 4, 4, 8, 8-テトラエチルピラザボール

P-3 1, 3, 5, 7-テトラメチルピラザボール

P-4 ピラザボール

が好ましい。これらの化合物は、電子輸送性も優れており、厚膜化が可能である。従って、これらの化合物を電子輸送層として用いた場合、電子注入層兼電子輸送層として一体化できる。

【0083】本発明の有機電子注入層は有機化合物であるので、電子の注入に重要な接合面が有機/有機接合で構成されることにより、従来の無機化合物からなる電子注入層あるいは電子注入電極より構成される無機/有機接合面に比べて相溶性が改善され、電子注入特性及び安定性が向上する。これらの結果、発光効率が向上し、特に寿命特性に対して飛躍的な効果が現れることが明らかになった。

【0084】これらの膜厚は0.1~5nmが好ましく、特に0.2~2nmが好ましい。

【0085】有機電子注入層は、陰極と有機層との界面

に積層する。有機層の構成の一例として、図3の単層構成、図4のSH-A型と呼ばれるホール輸送層/有機発光層の積層構成、図5のSH-B型と呼ばれる有機発光層/電子輸送層の積層構成、図6のDH型と呼ばれるホール輸送層/有機発光層/電子輸送層の積層構成が挙げられる。各層を構成する材料は、上述の通りいずれも汎用のものを広く用いることができる。また、それぞれの層はイオン化ポテンシャル等を考慮して複数の層から構成されてもよい。

【0086】本願請求項15~23に記載の発明において、その要部は電子注入化合物を有機層に含むことにある。電子注入化合物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物あるいは電子不足化合物等が好ましく、その電子注入特性及び安定性については上述の通りである。一般に有機物はホール輸送能に優れた材料は多く存在するが、電子輸送性に優れた材料は少なくまた移動度も小さい。これら電子注入化合物を有機層中に含むことにより、電子を有機層中により多く注入しキャリアバランスを改善することによって、高輝度化、長寿命化を実現することができる。

【0087】電子注入化合物を含む有機層の構成として、図7の単層構成においては有機発光層中に含む。積層構成の場合は陰極側の有機層に含むのが好ましく、図8のSH-A型では有機発光層中に、図9のSH-B型では電子輸送層中に、図10のDH型では電子輸送層中に含むのが好ましく、さらにDH型では電子輸送層と有機発光層の両方に含んでもよい。電子注入化合物は0.1~99.9%の濃度範囲において、層全体に均一に分布してもよく、また陰極に近接するほど高濃度になるように階段状またはなだらかに濃度勾配をつけてもよい。

【0088】本願請求項24~32に記載の発明において、その要部は電子注入化合物を有機層の陰極側に含むことにあり、陰極に発生した電子を効率的に有機層中へ注入することができる。電子注入化合物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物あるいは電子不足化合物等が好ましく、その電子注入特性及び安定性については上述の通りである。

【0089】電子注入化合物を含む有機層の構成として、図7の単層構成においては有機発光層の陰極側に含む。積層構成の場合は陰極側の有機層に含むのが好ましく、図8のSH-A型では有機発光層の陰極側に、図9のSH-B型では電子輸送層の陰極側に、図10のDH型では電子輸送層の陰極側に含むのが好ましい。電子注入化合物は、上記層の陰極側2/3程度までの範囲内に0.1~99.9%の濃度範囲において、均一に分布してもよく、また陰極に近接するほど高濃度になるように階段状またはなだらかに濃度勾配をつけてもよい。

【0090】陰極は、本発明の有機電子注入層を積層す

ることにより、あるいは有機層に電子注入化合物を含むことにより、低仕事関数の不安定な金属を用いる必要はなく、仕事関数が 4.0 eV 以上の安定な金属を用いることができる。例えば、Al、Ag、In、Bi 等の金属が挙げられ、これらの中の一つでもよく、複数組み合わせで合金あるいは積層膜を形成してもよい。膜厚は厚く積層してもよく、10~1000 nm が好ましい。これら陰極の形成には蒸着法やスパッタ法が好ましい。

【0091】本願請求項 41~44 に記載の発明において、その要部はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物あるいは電子不足化合物等を含む有機電子注入層を積層する工程を有することにあり、従来電子注入特性を担ってきたアルカリ金属、アルカリ土類金属またはこれらの化合物を含む電子注入電極または電子注入層を積層する工程に変わるものであればよい。有機電子注入層は有機発光層などの有機層と同様、真空蒸着法その他、溶液塗布法、LB 法等を用いることができる。

【0092】本願請求項 45~48 に記載の発明において、その要部はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中心金属に持つ有機金属錯化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物あるいは電子不足化合物等を有機層または有機層の陰極側に含む工程を有することにある。

【0093】これらの工程は、従来用いられてきたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属電極を形成する工程に比べて、作業性、再現性に優れ、工程中での特性劣化がなく制御が容易であるため、製造工程の信頼性向上と歩留まりを改善できるものである。

【0094】次に具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0095】（実施例 1）ポリビニルカルバゾールと 2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾールとレーザー色素クマリン 6 を 100:40:0.2 の割合でトルエン:THF=1:1 混合溶媒中に溶解した溶液を、ITO を成膜したガラス基板上にスピナーで塗布し、膜厚 100 nm の有機発光層を形成した。この上にジリチウムフタロシアニン (C-1) を 0.5, 1, 2 nm と 3 種類の膜厚からなる有機電子注入層を形成し、最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。各膜厚の有機電子注入層を形成した有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、いずれも 10 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 2.8 cd/A と、ばらつきのない安定な発光が得られた。これらの素子を初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 300 時間であった。

【0096】（実施例 2）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メ

チルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層として、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着した。引き続き、ジリチウムフタロシアニン (C-1) を 0.5, 1, 2 nm と 3 種類の膜厚からなる有機電子注入層を形成し、最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。各膜厚の有機電子注入層を形成した有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、いずれも 5 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 4.3 cd/A と、ばらつきのない安定な発光が得られた。これらの素子を初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 500 時間であった。

【0097】（実施例 3）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N'-ビス (4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 2 wt % のルブレンからなる 50 nm の膜厚の有機発光層を形成し、続いて電子輸送層として、トリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着した。引き続き、ジリチウムフタロシアニン (C-1) を 0.5, 1, 2 nm と 3 種類の膜厚からなる有機電子注入層を形成し、最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。各膜厚の有機電子注入層を形成した有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、いずれも 4 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 8.5 cd/A と、ばらつきのない安定な発光が得られた。これらの素子を初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 1000 時間であった。

【0098】（実施例 4）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層として、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムと 0.5 wt % のキナクリドンとを 20 nm 蒸着し、続いて電子輸送層としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウムを 30 nm 蒸着した。引き続き、ジリチウムフタロシアニン (C-1) を 0.5, 1, 2 nm と 3 種類の膜厚からなる有機電子注入層を形成し、最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。各膜厚の有機電子注入層を形成した有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、いずれも 4.5 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 10 cd/A と、ばらつきのない安定な発光が得られた。これらの素子を初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 600 時間であった。

【0099】（実施例 5）実施例 2 の有機電子注入層の形成において、ジリチウムフタロシアニン (C-1) の代わりに、ジソディウムフタロシアニン (C-2)、マグネシウムフタロシアニン (C-4)、ジボタシウムボ

ルフィリン (C-7)、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン マグネシウム (C-9)、5, 10, 15, 20-テトラ (4-ピリジル) ポルフィン カルシウム (C-10)、4, 4, 8, 8-テトラキス (1H-ピラゾール-1-イル) ピラザボール (P-1)、1, 3, 5, 7-テトラメチルピラザボール (P-3) を用いた以外は実施例 2 と同様にして有機発

光素子を作製した。比較例として有機電子注入層の代わりに Li からなる電子注入電極を形成した。これらの素子に直流電圧を印可して評価し、発光効率を (表 1) に、初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験した時の輝度半減期を (表 2) に示す。

【0100】

【表 1】

化合物	発光効率(cd/A)				
	実施例5			実施例10	実施例15
	0.5nm	1nm	2nm		
C-1	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
C-2	3.7	3.8	3.7	3.8	4.0
C-4	4.1	4.1	4.0	4.1	4.2
C-7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7
C-9	3.8	3.9	3.9	3.9	3.8
C-10	3.7	3.7	3.7	3.7	3.8
P-1	4.5	4.4	4.4	4.5	4.3
P-2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.1
比較例:Li	3.3	3.0	2.8	2.8	2.9

【0101】

20 【表 2】

化合物	輝度半減期(hr)	輝度半減期(hr)	輝度半減期(hr)
	実施例5	実施例10	実施例15
C-1	500	500	480
C-2	460	440	460
C-4	420	400	420
C-7	480	470	470
C-9	490	490	450
C-10	520	500	530
P-1	550	580	550
P-2	550	580	550
比較例:Li	100	80	100

【0102】比較例の Li からなる電子注入電極を形成した有機発光素子は、Li 膜厚の増加と共に発光効率がわずかずつ低下した。また、駆動電圧の上昇も見られた。これは、Li 薄膜が成膜中あるいは成膜後に酸化されるなどして劣化したためと考えられる。一方、本発明の有機電子注入層を形成した有機発光素子は膜厚依存性がなく、高輝度で、長期安定性に優れていることがわかる。

【0103】(実施例 6) ポリビニルカルバゾールと 2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとレーザー色素クマリン 6 と 4, 4, 8, 8-テトラキス (1H-ピラゾール-1-イル) ピラザボール (P-1) を 100:40:0.2:10 の割合でトルエン:THF=1:1 混合溶媒中に溶解した溶液を、ITO を成膜したガラス基板上にスピナーで塗布し、膜厚 100 nm の有機発光層を形成した。この上に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を

印可して評価したところ、8 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 3.2 cd/A と、安定な発光が得られた。また、初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 350 時間であった。

【0104】(実施例 7) ITO を成膜したガラス基板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層として、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着する際、10 wt % の 4, 4, 8, 8-テトラキス (1H-ピラゾール-1-イル) ピラザボール (P-1) を共蒸着した。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、5 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 4.5 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、

輝度半減期は約 580 時間であった。

【0105】（実施例 8）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ビス (4' - ジフェニルアミノ - 4 - ビフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジンと 2 wt % のルブレンからなる 50 nm の膜厚の有機発光層を形成し、続いて電子輸送層として、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着する際、10 wt % の 4, 4, 8, 8 - テトラキス (1H - ピラゾール - 1 - イル) ピラザボール (P - 1) を共蒸着した。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、4 V で約 550 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 8.6 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 1200 時間であった。

【0106】（実施例 9）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層としてトリス (8 - キノリノラト) アルミニウムと 0.5 wt % のキナクリドンを 20 nm 蒸着し、続いて電子輸送層としてトリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを 30 nm 蒸着する際、10 wt % の 4, 4, 8, 8 - テトラキス (1H - ピラゾール - 1 - イル) ピラザボール (P - 1) を共蒸着した。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、4.5 V で約 520 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 9.8 cd/A と安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 700 時間であった。

【0107】（実施例 10）実施例 7 の有機発光層の形成において、4, 4, 8, 8 - テトラキス (1H - ピラゾール - 1 - イル) ピラザボール (P - 1) の代わりに、ジリチウムフタロシアニン (C - 1)、ジソディウムフタロシアニン (C - 2)、マグネシウムフタロシアニン (C - 4)、ジボタシウムボルフィリン (C - 7)、5, 10, 15, 20 - テトラフェニル - ポルフィン マグネシウム (C - 9)、5, 10, 15, 20 - テトラ (4 - ビリジル) - ポルフィン カルシウム (C - 10)、1, 3, 5, 7 - テトラメチルピラザボール (P - 3) を用いた以外は実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。これらの素子に直流電圧を印可して評価し、発光効率を (表 1) に、初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験した時の輝度半減期を (表 2) に示す。

【0108】（実施例 11）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' -

ジアミンからなる有機発光層を 100 nm 蒸着する際、まず 70 nm 蒸着し終わったところでピラザボール (P - 4) を 10 wt % 含むように飛ばし始め、30 nm の膜厚にわたって共蒸着を行った。この上に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、10 V で約 450 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 1.5 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 200 時間であった。

【0109】（実施例 12）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層として、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着する際、まず 25 nm 蒸着し終わったところでピラザボール (P - 4) を 10 wt % 含むように飛ばし始め、25 nm の膜厚にわたって共蒸着を行った。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、5 V で約 450 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 4.3 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 500 時間であった。

【0110】（実施例 13）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ビス (4' - ジフェニルアミノ - 4 - ビフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジンと 2 wt % のルブレンからなる 50 nm の膜厚の有機発光層を形成し、続いて電子輸送層として、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウムを 50 nm 蒸着する際、まず 40 nm 蒸着し終わったところでピラザボール (P - 4) を 10 wt % 含むように飛ばし始め、10 nm の膜厚にわたって共蒸着を行った。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、4.5 V で約 550 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 8.6 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 10500 時間であった。

【0111】（実施例 14）ITO を成膜したガラス基板上に、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンからなる 50 nm の膜厚のホール輸送層を形成し、続いて有機発光層として、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウムと 0.5 wt % のキナクリドンを 20 nm 蒸着し、続いて電子輸送層としてトリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを 30 nm 蒸着する際、まず 20 nm 蒸着し終わったところでピラザボール (P - 4) を 10 wt % 含むように飛ばし始め、10 nm の膜厚に

わたって共蒸着を行った。最後に Al からなる陰極を 100 nm 形成した。このようにして得た有機発光素子に直流電圧を印可して評価したところ、5.0 V で約 500 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 10 cd/A と、安定な発光が得られた。また初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験を行ったところ、輝度半減期は約 70 時間であった。

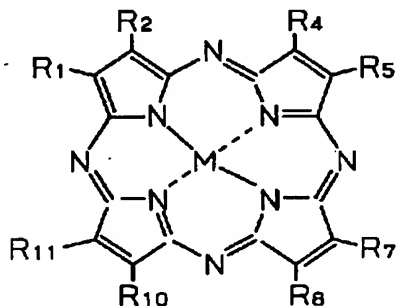
【0112】（実施例 15）実施例 12 の有機発光層の形成において、ピラザボール（P-4）の代わりに、ジリチウムフタロシアニン（C-1）、ジソディウムフタロシアニン（C-2）、マグネシウムフタロシアニン（C-4）、ジボタシウムポルフィリン（C-7）、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィンマグネシウム（C-9）、5,10,15,20-テトラ（4-ピリジル）ポルフィンカルシウム（C-10）、4,4,8,8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボール（P-1）1,3,5,7-テトラメチルピラザボール（P-3）を用いた以外は実施例 12 と同様にして有機発光素子を作製した。これらの素子に直流電圧を印可して評価し、発光効率を（表 1）に、初期輝度 300 cd/m<sup>2</sup> で定電流連続点灯試験した時の輝度半減期を（表 2）に示す。

【0113】

【発明の効果】以上のように本発明の有機発光素子は、化学的あるいは物理的な安定性を保持しかつ電子の注入特性に優れた（化 10）

【0114】

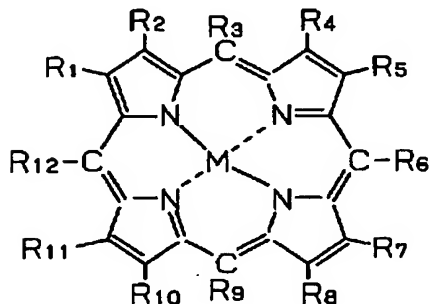
【化 10】



【0115】または（化 11）

【0116】

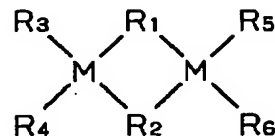
【化 11】



【0117】または（化 12）

【0118】

【化 12】



【0119】からなる有機電子注入層を設けることによりあるいは電子注入化合物を有機層または有機層の陰極側に含むことにより、発光効率が向上し、特に寿命特性に対して飛躍的な効果が得られる。また、本発明の有機発光素子の製造方法は、化学的あるいは物理的な安定性を保持しかつ電子の注入特性に優れた（化 10）または（化 11）または（化 12）からなる有機電子注入層を設ける工程、あるいは電子注入化合物を有機層または有機層の陰極側に含有させる工程により、作業性、再現性に優れ、製造工程の信頼性向上と歩留まり改善の効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機発光素子の一断面図

【図 2】電子注入層を積層した有機発光素子の一断面図

【図 3】有機電子注入層を積層した単層型有機発光素子の一断面図

【図 4】有機電子注入層を積層した SH-A 型有機発光素子の一断面図

【図 5】有機電子注入層を積層した SH-B 型有機発光素子の一断面図

【図 6】有機電子注入層を積層した DH 型有機発光素子の一断面図

【図 7】電子注入化合物を含む単層型有機発光素子の一断面図

【図 8】電子注入化合物を含む SH-A 型有機発光素子の一断面図

【図 9】電子注入化合物を含む SH-B 型有機発光素子の一断面図

【図 10】電子注入化合物を含む DH 型有機発光素子の一断面図

【符号の説明】

1 ガラス基板

2 透明電極

3 陰極

4 電子注入層

5 電子輸送性発光層

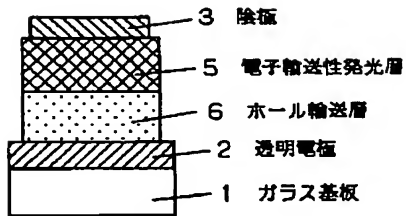
6 ホール輸送層

7 有機発光層

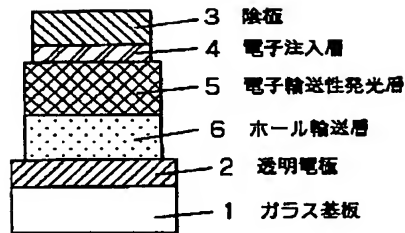
8 電子輸送層

9 有機電子注入層

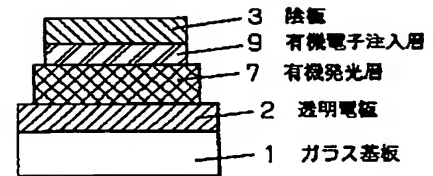
【図 1】



【図 2】

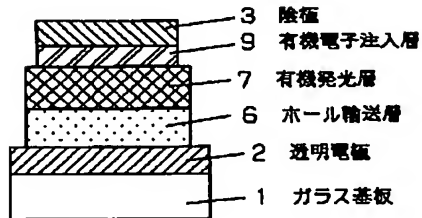


【図 3】

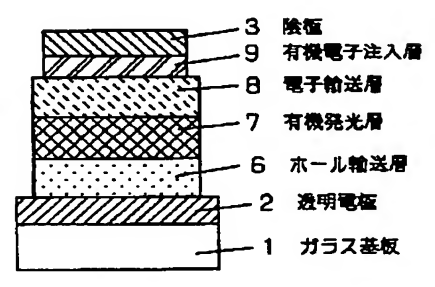
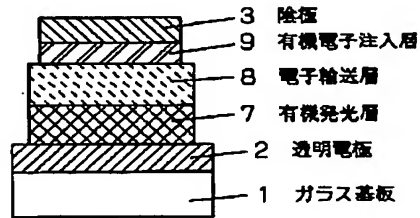


【図 6】

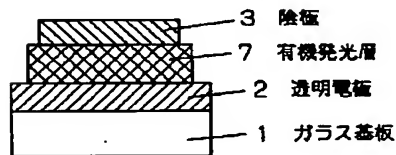
【図 4】



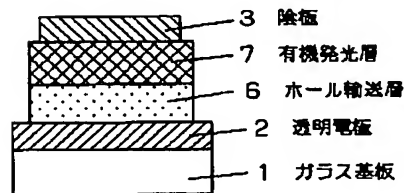
【図 5】



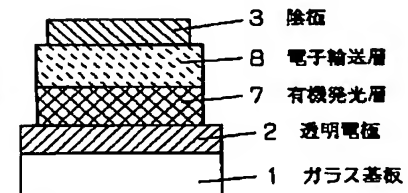
【図 7】



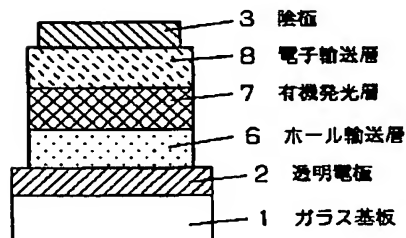
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 久則  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 久田 均  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB18  
CA01 CA06 CB01 CB03 DA00  
DB03 EB00 FA01